

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **78100381.9**

⑱ Anmeldetag: **12.07.78**

⑥ Int. Cl.²: **D 21 H 3/40, C 08 F 222/06**
C 08 F 8/32
// (C08 F 222/06, 210/14)

③① Priorität: **21.07.77 DE 2732851**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

④④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL SE

⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Kolb, Günter, Dr.**
Heinrich-von-Kleist-Strasse 7
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Müller, Friedhelm, Dr.**
Zum Hahnenberg 62
D-5068 Odenthal(DE)

⑦② Erfinder: **Probet, Joachim, Dr.**
Wolfskaul 1
D-5000 Köln 80(DE)

⑦② Erfinder: **Sackmann, Günter, Dr.**
Steinstrasse 24
D-5090 Leverkusen 3(DE)

⑦② Erfinder: **von Bonin, Wulf, Dr.**
Mendelssohnstrasse 30
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④ Verwendung von Polyimidaminsalzen als kationisches Oberflächenleimungsmittel für Papier.

⑤⑦ Verwendung von Salzen von organischen oder anorganischen Säuren mit Polyimidaminen, die sich von Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 ableiten und aus diesen durch Umsetzung mit einem Gemisch aus einem Diamin mit tertiärer und primärer Aminogruppe und Ammoniak oder einem primären Monoamin erhalten werden, wobei mindestens 80 % der Anhydridgruppen in die entsprechenden Imidgruppen überführt worden sind, als Oberflächenleimungsmittel für Papier.

EP 0 000 706 A1

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Kb/AB

Verwendung von Polyimidaminsalzen als kationisches Oberflächenleimungsmittel für Papier

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen von Polyimidaminen mit organischen oder anorganischen Säuren zur Oberflächenleimung von Papier. Die entsprechenden Polyimidamine leiten sich von Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 ab.

Aus der DOS 1 570 914 (=belgische Patentschrift 654 889) ist es bekannt, Maleinsäureanhydridcopolymere mit ungesättigten Monomeren, wie z.B. Styrol, Vinyl- und Allyl-äthern etc. sowie mit unverzweigten α -Olefinen als Comonomeren, mit einem Diamin und gegebenenfalls einem Monoamin umzusetzen. Das betreffende Diamin trägt sowohl eine primäre als auch tertiäre Aminogruppe. Die Umsetzung geschieht in inerten organischen Lösungsmitteln. Die erhaltenen Polyimidamine werden mit Epihalogenhydrinen, z.B. Epichlorhydrin, quaterniert. Diese quaternierten Produkte werden in wässriger Lösung als Oberflächenleimungsmittel für Papier verwendet. Die Molekulargewichte der Polymeren liegen zwischen 2000 und 5000. Bei höheren Molekulargewichten wird Gelbbildung beobachtet, bei sehr niedermolekularen Produkten (MG < 2000) ist die Leimungswirkung ungenügend.

Le A 18 058 - Europa

- Aus der deutschen Patentschrift 1 595 704 ist es bekannt, Maleinsäureanhydridhomo- oder -copolymerisate mit einem Gemisch aus Diaminen mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe und primären Monoaminen umzusetzen. Hierbei entfällt auf eine Anhydridgruppe etwa eine primäre Aminogruppe. Die Umsetzung wird in wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen Säuren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Hierbei werden, bezogen auf tertiäre Aminogruppen im Amingemisch, 25 bis 350 Molprozent an Säureäquivalenten verwendet.
- 10 Die so dargestellten Polyimidamine eignen sich in neutraler Form als Emulgier- und Dispergiermittel zur Herstellung von Beschichtungen und Schutzüberzügen. Weiterhin eignen sie sich als Hydrophobierungsmittel und Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika.
- 15 Zur Herstellung von Papierleimungsmitteln müssen derartige Polyimidamine entweder gemäß deutschem Patent 1 621 688 mit nichtkationischen Polymeren abgemischt werden oder gemäß deutschem Patent 1 621 689 mit speziellen, olefinisch ungesättigten Pfropfmonomeren in Pfropfpolymerisate umge-
- 20 wandelt werden. Wie aus den Vergleichsversuchen des deutschen Patents 1 621 688 hervorgeht, besitzen die Polyimidamine allein eine deutlich geringere, unzureichende Leimungswirkung.
- 25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Polyimidamine der genannten Art, die sich von Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 durch Umsetzung mit einem Gemisch aus einem Diamin mit tertiärer und primärer Aminogruppe und einem primären Monoamin ableiten, direkt in Form einer wäßrigen Lösung ihrer Salze mit organischen oder anorganischen Säuren als ausgezeichnet wirksame Oberflächen-
- 30 leimungsmittel für Papier eingesetzt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Salzen von organischen oder anorganischen Säuren mit Polyimidaminen, die sich von Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 durch Umsetzung mit einem Gemisch aus
5 einem Diamin mit tertiärer und primärer Aminogruppe und Ammoniak oder einem primären Monoamin ableiten, als Oberflächenleimungsmittel für Papier und papierähnliche Materialien.'

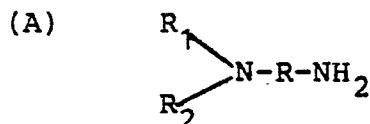
Die Copolymeren des Maleinsäureanhydrids mit 2,4,4-Trimethylpenten-1 sind bevorzugt äquimolar und alternierend aufgebaut.
10 Die mittleren Molekulargewichte liegen zwischen 8000 und 500 000, vorzugsweise zwischen 10 000 und 60 000, bestimmt durch Membranosmometrie. Die bevorzugten Copolymeren besitzen Grenzviskositäten von 0,08 bis 0,3 dl/g, gemessen in N,N-Dimethylformamid bei 25°C.

15 Copolymere mit Grenzviskositäten unter 0,08 dl/g führen zu wesentlich weniger wirksamen Leimungsmitteln für Papier. Zu hochmolekulare Produkte ergeben zu hohe Viskositäten des Leimungsmittels und damit eine schlechtere Verarbeitbarkeit.

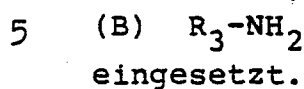
Zur Darstellung der Polyimidamine werden die Copolymeren aus
20 Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 in wasserfreiem organischem Medium mit einem Gemisch aus
A) einem Diamin mit primärer und tertiärer Aminogruppe und
B) Ammoniak oder einem primären Monoamin
bei Temperaturen von 0° bis 250°C umgesetzt und dabei die
25 Anhydridgruppen der Copolymeren mindestens zu 80 %, bevorzugt zu mehr als 85 %, in die entsprechenden Imidgruppen überführt.

Das Molverhältnis von Diamin (A) zu Monoamin (B) beträgt dabei 1:0,3 bis 1:2,0.

Als Diamine werden solche der allgemeinen Formel



und als Monoamine solche der allgemeinen Formel



- In den obigen Formeln bedeutet R eine 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome, enthaltende lineare oder verzweigte aliphatische Kette, die gegebenenfalls noch Sauerstoff- oder Schwefelatome enthalten kann. Die Substituenten R_1 und R_2 der tertiären Aminogruppe können gleich oder verschieden sein und stellen aromatische Reste, wie Phenyl, Toluyll, Xylyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, vorzugsweise Phenyl, Toluyll, Xylyl, araliphatische Reste, wie Benzyl, 2-Phenyläthyl, vorzugsweise Benzyl; Alkylreste mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bzw. die beiden Substituenten zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltenden cyclischen Ring dar.
- 20 Bevorzugt sind Diamine, deren primäre und tertiäre Aminogruppe durch eine lineare Alkylenkette aus 2 bis 6 Methylengruppen voneinander getrennt sind und deren tertiäre Aminogruppe durch lineare C_1 - C_4 -Alkylreste substituiert ist. Besonders bevorzugt ist 1-Amino-3-dimethylaminopropan.
- 25 Der Substituent R_3 stellt einen aliphatischen oder cycloaliphatischen, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest dar.

Bevorzugte Monoamine sind Ammoniak und/oder aliphatische primäre Monoamine mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder cycloaliphatische Monoamine mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Monoamine sind beispielsweise Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, sek. Butylamin, iso-Butylamin, tert. Butylamin, n-Hexylamin, 2-Äthylhexylamin, Cyclohexylamin und Dehydroabietylamin.

Als Amingemisch wird besonders bevorzugt 1-Amino-3-dimethylaminopropan und Äthylamin im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,6 eingesetzt.

Das Gemisch aus den Diaminen (A) und den Monoaminen (B) wird in annähernd äquimolarer Menge, bevorzugt jedoch in geringem Überschuß, bezogen auf die Anhydridgruppen des Ausgangspolymeren eingesetzt; bevorzugt soll das zum Einsatz gelangende Amingemisch 1,0-1,5 Mol primäre Aminogruppen, bezogen auf ein Mol Anhydridgruppen des Polymeren, enthalten. Der Aminüberschuß wird deshalb zugegeben, um eine möglichst vollständige Imidisierung zu erreichen, die mindestens 80 %, bevorzugt mehr als 85 %, betragen soll. Niedriger imidisierte Umsetzungsprodukte sind schlecht wasserlöslich und zeigen ungenügende Leimungswirkung auf Papier. In dem Gemisch von Diamin (A) und primärem Amin (B) soll das Molverhältnis von Diamin zu Monoamin zwischen 1:0,3 und 1:2,0 liegen. Die beiden Aminkomponenten können als Gemisch oder nacheinander zur Reaktion gebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich u.a. organische, alkyl- und halogensubstituierte aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, m-, o- oder p-Xylol oder deren Gemische. Sie vermögen sowohl die Maleinsäureanhydrid-2,4,4-Trimethylpenten-1-copolymeren als auch deren Umsetzungsprodukte, die Polyimidamine, zu lösen.

- Zur Herstellung der Leimungsmittel und um die Polyimidamine in wäßrigen Systemen zu lösen, müssen diese in Salzform überführt werden. Hierzu eignen sich anorganische und organische Säuren, von denen 100 bis 500 Molprozent, bezogen auf die im chemisch gebundenen Amingemisch enthaltenen tertiären Aminogruppen, zugegeben werden. Als Säuren eignen sich insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, vorzugsweise Ameisensäure und Essigsäure. Als Lösungsmittel dient im allgemeinen Wasser. Nach beendeter Reaktion liegen die Polyimidaminsalze in 5 bis 30 %iger Lösung vor. Man beobachtet dabei keine Vergelung der Produkte, wie sie in der belgischen Patentschrift 654 889 im höheren Molekulargewichtsbereich über 5000 beschrieben wird.
- 15 Die Imidisierung des Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 erfolgt zweckmäßigerweise in 2 Stufen. In der ersten Stufe wird das Copolymere im organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C suspendiert bzw. gelöst und das Amingemisch unter Rühren bei diesen Temperaturen zugetropft. In dieser Reaktionsstufe erfolgt überwiegend die Bildung von Monoamid. In der zweiten Reaktionsstufe wird das Reaktionsgemisch, unter Rühren auf eine Temperatur von 130°C bis 200°C gebracht. In dieser Stufe erfolgt thermisch, gegebenenfalls mit Hilfe von Katalysatoren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, Pyridin etc., unter Wasserabspaltung die Imidbildung aus mindestens 80 %, vorzugsweise mehr als 85 % der ursprünglichen Anhydridgruppe.
- 30 Die Überführung der organischen Polymerisatlösung in eine wäßrige Lösung kann beispielsweise so erfolgen, daß man die organische Lösung unter gleichzeitigem Abdestillieren

des organischen Lösungsmittels kontinuierlich in eine geheizte Vorlage mit verdünnter wäßriger Säure gibt.

Im Unterschied zur deutschen Patentschrift 1 595 704 verwendet man die zu Polyimidaminsalzen umgesetzten Co-
5 polymeren aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 als Oberflächenleimungsmittel für Papier, die direkt in wäßriger Lösung ohne jegliche Zusätze ausgezeichnete Leimungswirkung besitzen. Dabei sind Leimungsmittel im Gegensatz zu Hydrophobierungsmitteln, die wasserabstoßend wirken, solche
10 Produkte, die die Beschriftung von Papier mit Tinte gewährleisten, jedoch deren Verlaufen verhindern. Während also Hydrophobierungsmittel wasserabweisend und wasserunlöslich sind, sind die erfindungsgemäßen Leimungsmittel wasserlöslich.

Außerdem wurde gefunden, daß das in den deutschen Patentschriften 1 595 704 und 1 621 688 beschriebene Herstellungsverfahren für Polymimidamine für die erfindungsgemäß zu verwendenden Leimungsmittel nicht geeignet ist, da nach diesem Verfahren Produkte erhalten werden, die bei weitem nicht
15 den gewünschten hohen Imidisierungsgrad von mindestens 80 % erreichen. Demgemäß können Salze dieser Produkte mit Säuren auch nicht als Oberflächenleimungsmittel für Papier eingesetzt werden.
20

Ein Fortschritt gegenüber der deutschen Patentschrift 1 621 688, in der kationische Leimungsmittel in Form
25 von Dispersionen angewendet werden, ist die erfindungsgemäße Verwendung der Leimungsmittel in homogener wäßriger Lösung. Sie sind problemlos zu verarbeiten, garantieren im Gegensatz zu heterogenen Leimungssystemen absolute Homogenität des geleimten Papiers und zeigen auf alle Papieren hervorragende
30 Leimungswirkung, wobei besonders die Leimung kreidehaltigen Papiers hervorzuheben ist. Die erfindungsgemäß verwendeten

Leimungsmittel sind hierbei allen herkömmlichen Leimungsmitteln eindeutig überlegen.

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile Gewichtsteile, sofern nicht anders vermerkt.

Beispiel A

In einem Dreihalskolben mit Wasserabscheider werden 105 Teile alternierendes Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 (mittleres Molekulargewicht $M_{GPC}^{1)}$:
5 47 000) in 260 Teilen Xylol eingetragen. Es wird unter Rühren bei 120°C gelöst und nacheinander 26 Teile Dehydroabietylamin, in 174 Teilen Xylol gelöst, und 63 Teile 1-Amino-3-dimethylaminopropan zugetropft. Danach läßt man 10 Stunden lang am Wasserabscheider bei 150-160°C reagieren. Die bei der azeotropen Destillation mit Xylol abgeschiedene Wassermenge wird
10 als ungefähres Umsatzmaß betrachtet (8,5 ml = 94% Umsatz). Nach Beendigung der Polyimidbildung werden 50 Teile Ameisensäure zugetropft. Von dem ausfallenden Polyimidaminsalz wird der größte Teil des Xylols abdekantiert und das restliche
15 Lösungsmittel mit Wasserdampf azeotrop abdestilliert. Gleichzeitig erhält man eine wäßrige Lösung mit einem Festgehalt von 9,1 Gewichtsprozent.

Beispiel B

105 Teile Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 ($M_{GPC} = 47000$) werden bei 120°C in 260 Teilen
20 Xylol gelöst. Eine Mischung von 45 Teilen Stearylamin und 34 Teilen 1-Amino-3-dimethylaminopropan, in 174 Teilen Xylol gelöst, werden zu der Polymerlösung unter Rühren zugetropft. Bei der stark exothermen Reaktion erhält man zunächst ein
25 xylolunlösliches Produkt, wahrscheinlich das Monoamid, das bei 10-stündigem Rühren am Wasserabscheider bei 150-160°C unter Wasserabspaltung in das lösliche Polyimidamin übergeht. Die ist sehr leicht zu erkennen an der für cyclische Fünfring-Imide charakteristischen IR-Doppelbande bei den Wellen-
30 zahlen 1690 cm^{-1} und 1770 cm^{-1} , während die für cyclische Fünfring-Anhydride charakteristische Teilbande bei 1840 cm^{-1}

1) M_{GPC} = Molgewicht durch Gelpermeationschromatographie bestimmt

verschwindet. 34,5 Teile Ameisensäure werden zugetropft. Mit Wasserdampf von 100°C wird das organische Lösungsmittel abdestilliert. Die wäßrige Lösung hat einen Festgehalt von 14,9 Gew.-%.

5 Beispiel C

Wie Beispiel B, nur wird an Stelle des dortigen Amingemischs ein Gemisch aus 46 Teilen Dodecylamin und 26 Teilen 1-Amino-3-dimethylaminopropan, in 174 Teilen Xylol gelöst, eingetropft. Die wäßrige Lösung hat einen Festgehalt von 10,5 Gew.-%.

10 Beispiel D

Wie Beispiel B, nur wird an Stelle des dortigen Amingemischs ein Gemisch aus 15 Teilen Hexylamin und 39 Teilen 1-Amino-3-dimethylaminopropan ohne Lösungsmittel zugetropft. Die wäßrige Lösung hat einen Festgehalt von 13,5 Gew.-%.

15 Beispiel E

105 Teile Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 werden bei 120°C in 435 Teilen Xylol gelöst und ein Gemisch von 22 Teilen Cyclohexylamin und 28 Teilen 1-Amino-3-dimethylaminopropan zugetropft. Am Wasserabscheider werden 8,3 Teile Wasser abgeschieden (= Umsatz von 92%).

Danach werden 35 Teile Ameisensäure zugegeben und eine Wasserdampfdestillation bei 100°C durchgeführt. Die wäßrige Lösung hat einen Festgehalt von 7,9%.

Beispiel F

25 525 Teile Copolymerisat wie in Beispiel A, 200 Teile Xylol, 91 Teile n-Butylamin und 128 Teile 1-Amino-3-dimethylaminopropan werden in einem Rührautoklaven aus Edelstahl eingetragen. Unter Rühren wird auf 50°C geheizt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und 3 Stunden bei 130°C ge-

rührt. Am Wasserabscheider erhält man 42,5 Teile Wasser (= 94 % Umsatz). Zur Lösung werden 250 Teile Ameisensäure zugetropft und mit Wasserdampf das Xylol azeotrop abdestilliert. Die wäßrige Lösung hat einen Festgehalt von 11,4 %.

5 Beispiel G

525 Teile Copolymerisat wie in Beispiel A, in 525 Teilen Toluol gelöst, werden zusammen mit 1650 Teilen Xylol und 85 Teilen 1-Amino-3-dimethylaminopropan und 98 Teilen n-Propylamin im Rührautoklaven vorgelegt. 3 Stunden wird bei 50°C und 7 Stunden lang bei 130°C gerührt. Am Wasserabscheider werden 40 Teile Wasser abgeschieden (= 89 % Umsatz). 173 Teile Ameisensäure werden zu der Lösung des Polyimidamins zugetropft und anschließend wieder eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Der Festgehalt der wäßrigen Lösung ist 6,5 %.

15 Beispiel H

Wie Beispiel 6, jedoch statt n-Propylamin und 1-Amino-3-dimethylaminopropan ein Gemisch aus 126 Teilen Äthylamin und 112 Teilen 1-Amino-3-dimethylaminopropan. Der Festgehalt der wäßrigen Lösung beträgt 9,6 %.

20 Beispiel I

814 Teile Copolymerisat wie in Beispiel A werden zusammen mit 3100 Teilen Xylol, 181 Teilen 1-Amino-dimethylaminopropan und 112 Teilen Äthylamin im Rührautoklaven vorgelegt. Dann wird 3 Stunden bei 50°C und 7 Stunden bei 130°C gerührt. Am Wasserabscheider werden 65 Teile Wasser abgeschieden (= 93 % Umsatz).

380 Teile Ameisensäure werden zu der Lösung des Polyimidamins zugetropft. Daran anschließend folgt eine Wasserdampfdestillation. Der Festgehalt der wäßrigen Lösung ist 10,8 %. Die Viskosität der Lösung bei 25°C ist ca. 30 cP, gemessen
5 in einem Haake-Viscotester.

Im folgenden ist die Verwendung der Leimungsmittel A - H beispielhaft beschrieben:

Als Leimungsflotte für die Oberflächenleimung wurde eine Lösung von 5 Gew.-% Stärke (Perfectamyl[®] A 4692 der Firma
10 AVEBE) und 0,25 bzw. in einigen Fällen 0,5 Gew.-% des zu prüfenden Leimungsmittels (berechnet als Wirksubstanz) in 94,75 bzw. 94,5 Gew.-% Wasser verwendet.

Für die Leimung wurde eine Laborleimpresse der Firma Werner Mathis, Zürich, Type HF eingesetzt. Die Leimungsflotte hatte
15 in der Leimpresse eine Temperatur von ca. 20°C. Das Papier wurde mit einer Geschwindigkeit von 4 m/Min. durchgezogen.

Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgte auf einem Trockenzylinder innerhalb 45 sec. bei ca. 100°C. Vor der Leimungsprüfung wurden die Papiere 2 Stunden bei Raumtemperatur klimatisiert. Abschnitte der Papiere wurden dann vorgewogen, 1 Min.
20 in Wasser von 20°C getaucht, zwischen Filterpapier mittels eines 10 kg Rollgewichtes einmal abgepresst und zurückgewogen. Aus der Gewichts Differenz wurde der Wert für die beidseitige Wasseraufnahme in g/m² errechnet. Je geringer die Wasseraufnahme,
25 desto besser ist die Wirkung des geprüften Leimungsmittels. Eine gute Leimung liegt vor, wenn eine Wasseraufnahme von ca. 40 g/m² und niedriger erreicht wird.

Beispiel 1:

Dieses Beispiel soll zeigen, daß mit den beschriebenen Leimungsmitteln auf ungeleimten Papieren aus gebleichten Zellstoffen gute Leimungseffekte zu erzielen sind.

- 5 Das verwendete Rohpapier war aus gebleichtem Sulfitzellstoff unter Zusatz von 3 % China Clay (gerechnet als Asche) bei pH 6,8 hergestellt worden und hatte ein Flächengewicht von 70 g/m².

10 Tabelle 1: Oberflächenleimung auf ungeleimtem Papier aus gebleichtem Zellstoff.

Leimungsmittel: Wasseraufnahme in g/m² bei Zusatz
von 0,25 Gew.-% 0,5 Gew.-%

Leimungsmittel (bezogen auf reine
Wirksubstanz) zur
Flotte:

15

A	38,0	
B	56,8	38,1
C	57,7	40,0
D	43,9	
20 E	44,2	
F	39,9	
G	37,9	
H	35,3	

Ohne Leimungsmittel beträgt die Wasseraufnahme 87 g/m².

Beispiel 2:

Dieses Beispiel zeigt die gute Wirksamkeit der beschriebenen Leimungsmittel auf Holzschliff-haltigen Papieren.

Das verwendete Rohpapier war aus 50 % gebleichtem Holzschliff und 50 % gebleichtem Sulfitzellstoff unter Zusatz von 11 % China Clay (gerechnet als Asche) bei pH 5 hergestellt worden und hatte ein Flächengewicht von 70 g/m².

Tabelle 2:

Oberflächenleimung auf ungeleimtem, holzschliffhaltigem Papier.

10	Leimungsmittel: Wasseraufnahme in g/m ² bei Zusatz von		
	0,25 Gew.-%		0,5 Gew.-%
	Leimungsmittel (bezogen auf reine Wirksubstanz) zur Flotte:		
15	A	39,0	
	B	68,4	37,6
	C	55,1	34,8
	D	33,3	
	E	34,5	
20	F	31,0	
	G	31,2	
	H	31,0	

Ohne Leimungsmittel beträgt die Wasseraufnahme 92,7 g/m².

Beispiel 3:

Dieses Beispiel demonstriert den guten Effekt der beschriebenen Leimungsmittel auf Calciumcarbonat-haltigen Papieren.

- 5 Das verwendete Rohpapier war aus 50 % gebleichtem Fichtensulfit und 50 % gebleichtem Buchensulfat-Zellstoff unter Zusatz von 14 % gefälltem Calciumcarbonat (gerechnet als Asche) bei pH 6,8 hergestellt und hatte ein Flächengewicht von 70 g/m².

Tabelle 3:

- 10 Oberflächenleimung auf ungeleimtem, Calciumcarbonat-haltigem Papier.

Leimungsmittel: Wasseraufnahme in g/m² bei Zusatz von

		0,25 Gew.-%	0,5 Gew.-%
		Leimungsmittel (bezogen auf reine Wirksubstanz) zur Flotte:	
15	A	37,0	
	B	53,4	31,8
	C	54,5	44,5
	D	32,8	
	E	35,7	
20	F	32,6	
	G	33,5	
	H	34,6	

Ohne Leimungsmittel beträgt die Wasseraufnahme 77,6 g/m².

Beispiel 4

- 25 In diesem Beispiel wird eines der beschriebenen Produkte Leimungsmittel J, mit einem kationischen "Leimungsmittel M" verglichen, welches den bisherigen Stand der Technik darstellt und in seiner Zusammensetzung den in der DT-OS 1 621 688 beschriebenen Produkten entspricht.

Folgende Rohpapiere wurden verwendet:

- Rohpapier I: Wie in Beispiel 1 beschrieben
- " II: Wie in Beispiel 3 beschrieben
- 5 " III: Gebleichter Zellstoff, ca. 12 % Talkum-Asche,
1 % Aluminiumsulfat, ungeleimt; ca. 80 g/m².
- " IV: Gebleichter Zellstoff, ca. 7 % China Clay-Asche,
vorgeleimt mit 0,1 % Harzleim und 0,5 % Aluminium-
sulfat; ca. 75 g/m².

Der Leimungsgrad gegen Tinte wurde mit dem Hercules Sizing
10 Tester bestimmt, entsprechend der Bedienungsanleitung der
Herstellerfirma Hercules Inc., Wilmington, Delaware, USA. Ge-
messen wird die Zeit in Sekunden, die bis zum Remissions-
abfall auf 75 % des Remissionswertes von Papier vergeht, wenn die
Prüftinte auf das Papier aufgebracht wird und durch das Papier
15 durchschlägt. Je länger die gemessene Zeit, umso besser ist
der Leimungsgrad.

Tabelle 4:

Vergleich eines der beschriebenen Produkte, Leimungsmittel J,
mit einem marktüblichen Leimungsmittel M auf verschiedenen
20 Papieren.

Papier:		Leimungsmittel:	Leimungsgrad bei Zusatz von			
			0,125	0,175	0,25	Gew.-%
			Wirksubstanz zur Flotte:			
25	I	Vergleich M	79	177	352	sec.
		Leimungsmittel J	144	344	401	sec.
	II	Vergleich M	19	69	152	sec.
		Leimungsmittel J	77	231	298	sec.
	III	Vergleich M	129	424	532	sec.
		Leimungsmittel J	245	619	816	sec.
30	IV	Vergleich M	42	130	304	sec.
		Leimungsmittel J	194	237	414	sec.

Es zeigt sich hierbei ganz deutlich, daß bei allen
geprüften ungeleimten und vorgeleimten Papiersorten
der Leimungseffekt des Leimungsmittels J den des
handelsüblichen Leimungsmittels M bei den drei ge-
wählten praxisnahen Konzentrationen erheblich über-
trifft.

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt die Verwendbarkeit der beschrie-
benen Leimungsmittel in der Papiermasse.

- 10 In einem Papierstoff aus 50 % Birkensulfat-, 30 % Kiefer-
sulfat- und 20 % Fichtensulfit-Zellstoff wurden bei
einer Stoffdicke von 0,5 mm und einem pH-Wert von 6,9
unter Rühren 1 % bzw. 2 % Leimungsmittel (Wirksubstanz,
bezogen auf trockenen Zellstoff) zugesetzt.
- 15 Sofort anschließend wurden auf einem Laborblattbildner
Papierblätter gebildet, die bei 100°C getrocknet wurden
und ein Flächengewicht von ca. 100 g/m² hatten.

- Die Leimungswirkung wurde durch die in der Papierindustrie
übliche "Tintenschwimmprobe" bestimmt, d.h. durch Auf-
legen der Papiere auf Prüftinte (Pelikan 4001).

Zum Vergleich wurde wiederum ein kationisches "Leimungs-
mittel M" herangezogen, welches den in der DT-PS 1 621 688
beschriebenen Produkten entspricht.

Tabelle 5:

Vergleich der beschriebenen Leimungsmittel mit einem marktüblichen
Leimungsmittel M beim Einsatz in der Papiermasse.

		Leimungsmittel:		Tintenschwimmprobe: Kein Tinten-Durchschlag bei	
		Masseleimung mit		2 Gew.-%	
		1 Gew.-%	nach		
5	Leimungsmittel M	10 min.		20 min.	
	" A	10 min.		20 min.	
	" B	10 min.		20 min.	
	" C	1 min.		2 min.	
	" D	5 min.		20 min.	
	" E	10 min.		20 min.	
	" G	10 min.		20 min.	
	" H	10 min.		20 min.	
10					
15					

Patentansprüche

- 19 -

1. Verwendung von Salzen von organischen oder anorganischen Säuren mit Polyimidaminen, die sich von Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1 mit
5 mittleren Molgewichten von 8000 bis 500 000 ableiten und aus diesen durch Umsetzung in wasserfreiem organischem Medium bei Temperaturen von 0°C bis 200°C mit einem Gemisch aus
- 10 A) einem Diamin mit tertiärer und primärer Aminogruppe und B) Ammoniak oder einem primären Monoamin erhalten werden, wobei das Molverhältnis von A) zu B) 1:0,3 bis 1:2,0 beträgt und mindestens 80 % der Anhydridgruppen in die entsprechenden Imidgruppen überführt worden sind, als Oberflächenleimungsmittel für Papier.
- 15 2. Verwendung von Papierleimungsmitteln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich von äquimolar und alternierend aufgebauten Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,4-Trimethylpenten-1- mit mittleren Molgewichten von 10 000 bis 60 000 ableiten, deren Grenz-
20 viskositäten 0,08 bis 0,3 dl/g betragen (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).
3. Verwendung von Papierleimungsmitteln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyimidamine durch Umsetzung mit einem Amingemisch aus
- 25 A) einem Diamin der Formel
$$\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N-R-NH_2 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$$
, wobei R eine lineare Alkylenkette aus 2 bis 6 Methylengruppen und R₁ und R₂ lineare C₁-C₄-Alkylreste darstellen und B) einem primären Monoamin aus der Gruppe Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, Cyclohexylamin, 2-Äthylhexylamin und Dehydroabietylamin
30 erhalten worden sind.

4. Verwendung von Papierleimungsmitteln gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Amingemisch aus 1-Amino-3-dimethylaminopropan und Äthylamin im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,6 eingesetzt worden ist.
- 5 5. Verwendung von Papierleimungsmitteln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu mehr als 85 % imidiert sind.
- 10 6. Verwendung von Papierleimungsmitteln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Salze der Polyimidamine mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure eingesetzt werden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A - 2 544 948 (AKZO)</u> * Patentansprüche 1,2,12; Seite 8; Seite 9, zweiter Absatz; Seite 10, zwei letzte Absätze; Seite 12, drei letzte Absätze * ---	1,3,6	D 21 H 3/40 C 08 F 222/06 C 08 F 8/32 //(C 08 F 222/06 C 08 F 210/14)
	<u>DE - A - 1 621 693 (BAYER)</u> * Patentansprüche 1-3; Seite 6, zwei letzte Absätze; Seiten 7 und 8; Seite 9, erster Absatz; Seite 12, zweiter Absatz (Leimungsmittel 2); Beispiel 3 * -----	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2) D 21 H 3/40 C 08 F 222/06 C 08 F 8/32
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	07-09-1978	NESTBY	

BAD ORIGINAL

